

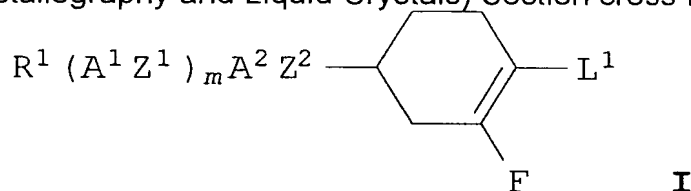
## Search Strategy

(Word)(tetrahydronaphthalene) and (Word)(liquid crystal)

127:301546

Substituted cyclohex-3-en-1-yl derivatives as components for **liquid crystal** media for electrooptical display devices.

Kirsch, Peer; Krause, Joachim; Bremer, Matthias; Pauluth, Detlef; Tarumi, Kazuaki (Merck Patent GmbH, Germany). Ger. Offen. DE 19607996 A1 11 Sep 1997, 20 pp. (Germany). CODEN: GWXXBX. CLASS: ICM: C07C025-24. ICS: C07C025-18; C09K019-30; C09K019-34; C07D319-06; C07D239-24; G09F009-35. ICA: C07C043-00; C07C069-00; C07C323-00; C07C255-46; C07C261-00; C07C331-26; C07D317-46; C07D413-08. APPLICATION: DE 96-19607996 4 Mar 1996. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 75 (Crystallography and Liquid Crystals) Section cross-reference(s): 25, 74



Cyclohex-3-en-1-yl derivs. (I;  $R^1$  = H,  $C_{1-15}$  alkyl or alkenyl, or  $C_{1-15}$  alkyl or alkenyl substituted with a single CN or  $CF_3$  group or a single halogen group and wherein one or more  $CH_2$  groups may be sepd. from each other by an O, S, 1,4-cyclobutylene, CO, COO, OCO or a OCOO moiety;  $A^1$ ,  $A^2$  = *trans*-1,4-cyclohexylene which may have one or more adjacent methylene groups replaced by O and/or S, 1,4-phenylene having one or two CH groups replaced by N, 1,4-cyclohexenylene, or a group selected from 1,4-dicyclohexenylene, 1,4-bicyclo[2.2.2]octylene, piperidine-1,4-diyl, naphthalene-2,6-diyl, decahydronaphthalene-2,6-diyl and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2,6-diyl that can be substituted with one or two F groups;  $Z^1$  and  $Z^2$  = COO, OCO,  $CH_2O$ ,  $OCH_2$ ,  $CH_2CH_2$ ,  $CH:CH$ , ethynylene,  $(CH_2)_4$ ,  $CH:CHCH_2CH_2$  or a bond;  $L^1$  = F, Cl, CN, OCN, NCS, or  $C_{1-6}$  alkyl or alkenyl with one or more  $CH_2$  groups replaced by an O, CO, or COO group; and  $m$  = 0-2) are described for use as components of liq. **crystal** comps. for electrooptical display devices. Thus, 1-(4-pentylcyclohexyl)-3,4-difluorocyclohex-3-ene was prep'd. in a multistep synthesis from *trans*-1-bromo-4-pentylcyclohexane and 4-bromo-1,2-difluorocyclohex-1-ene.

第 88115732 號  
初審 (訴願) 引証附件 七

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 07 996 A 1

②① Aktenzeichen: 196 07 996.9  
②② Anmeldetag: 4. 3. 96  
②③ Offenlegungstag: 11. 9. 97

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 C 25/24**  
C 07 C 25/18  
C 09 K 19/30  
C 09 K 19/34  
C 07 D 319/06  
C 07 D 239/24  
G 09 F 9/35  
// C 07 C 43/00, 69/00,  
323/00, 255/46,  
281/00, 331/26, C 07 D  
317/46, 413/08

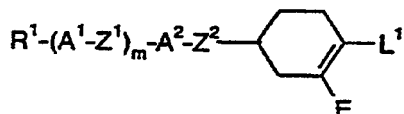
DE 196 07 996 A 1

⑦① Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Kirsch, Peer, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Krause,  
Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Bremer, Matthias,  
Dr., 64295 Darmstadt, DE; Pauluth, Detlef, Dr., 64372  
Ober-Ramstadt, DE; Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342  
Seeheim-Jugenheim, DE

⑥④ Substituierte Cyclohex-3-en-1-yl-Derivate

⑥⑦ Die Erfindung betrifft substituierte Cyclohex-3-en-1-yl-Derivate der Formel I



worin  $R^1$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $L^1$  und  $m$  die in Anspruch 1  
angegebene Bedeutung haben, eignen sich als Komponenten  
flüssigkristalline Medien.

DE 196 07 996 A 1

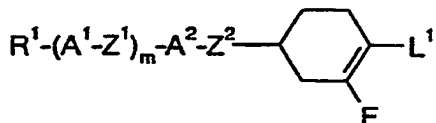
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07.97 702 037/34

16/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft substituierte Cyclohex-3-en-1-yl-Derivate der Formel I,



worin

$R^1$  H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder  $CF_3$  oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig von einander durch



so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,  $A^1$  und  $A^2$  jeweils unabhängig voneinander

(a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  und/oder  $-S-$  ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei C-H-Gruppen durch N ersetzt sein können,

(c) 1,4-Cyclohexenylene,

(d) Rest aus der Gruppe 1,4-Dicyclohexenylene, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylene, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a) bis (c) durch ein oder zwei Fluor substituiert sein können,

$Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH=CH-CH_2CH_2-$ , oder eine Einfachbindung,  $m$  0, 1 oder 2, und

$L^1$  F, Cl, CN, OCN, NCS einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $CO-O-$  so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Ähnliche Verbindungen sind bereits aus der JO 1022830, J 6 323 8030, JO 6 167 684, DE-OS-39 30 119, U.S. 5,356,560, WO 94-00 767 und DE-OS-43 26 420 bekannt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere gleichzeitig eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe dielektrische Anisotropie.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedrige Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien mit breitem Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten. Diese Medien weisen ferner ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten auf.

Im Hinblick auf die verschiedensten Einsatzbereiche derartiger Verbindungen mit hohem  $\Delta\epsilon$  war es jedoch wünschenswert, weitere Verbindungen mit hoher Nematogenität zur Verfügung zu haben, die auf die jeweiligen Anwendungen genau maßgeschneiderte Eigenschaften aufweisen. Die Verwendung von 3,4-substituierten Cyclohexen-3-en-1-yl-Derivaten als polarer Endgruppe führt zu flüssigkristallinen Verbindungen mit relativ hohen  $\Delta\epsilon$ -Werten und niedriger Doppelberechnung, da auf ausgedehnte konjugierte Systeme weitgehend verzichtet wird.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

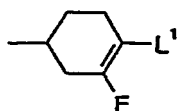
Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspan-

nung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

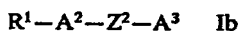
Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden A<sup>3</sup> einen Rest der Formel



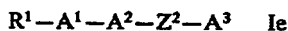
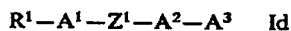
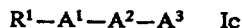
Cyc einen 1,4-Cyclohexylrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Diti einen 1,3-Dithion-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bi einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F substituiert sein können.

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Cyc, Che, Phe, Pyr, Pyd und Dio.

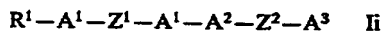
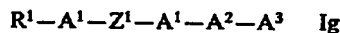
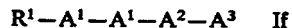
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis Ie

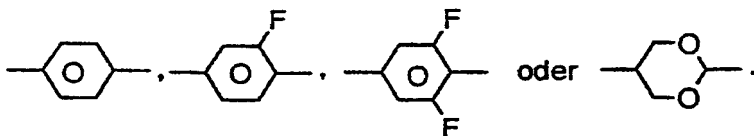
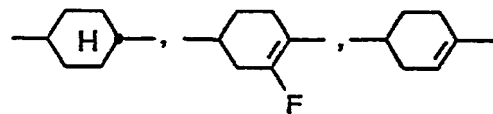


sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln If bis Ii:



Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup> und/oder A<sup>2</sup> ein- oder zweifach durch F substituiertes 1,4-Phenyl bedeutet. Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenyl, 3-Fluor-1,4-phenyl und 3,5-Difluor-1,4-phenyl.

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> sind vorzugsweise



Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, -CO-O-, -O-CO- und -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, in zweiter Linie bevorzugt -CH<sub>2</sub>O- und -OCH<sub>2</sub>-. Falls einer der Reste Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -CH=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet, so ist der andere Rest Z<sup>1</sup> oder Z<sup>2</sup> (falls vorhanden) vorzugsweise eine Einfachbindung.

L<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise F, CN, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH=CF<sub>2</sub>, OCF=CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, insbesondere

F.

m ist vorzugsweise 0 oder 1. R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaethyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaethyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —CH=CH— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —O— und eine durch —CO— ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhaltet diese eine Acyloxygruppe —CO—O— oder eine Oxycarbonylgruppe —O—CO—. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes —CH=CH— und eine benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe durch CO oder CO—O oder O—CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxyononyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxyononyl.

Falls R<sup>1</sup> einen einfach durch CN oder CF<sub>3</sub> substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF<sub>3</sub> in  $\omega$ -Position.

Falls R<sup>1</sup> einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in  $\omega$ -Position.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verbindungen der Formel I mit S<sub>A</sub>-Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH<sub>2</sub>-Gruppen durch —O— und/oder —CO—O— ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxyethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxybutyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxy-carbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

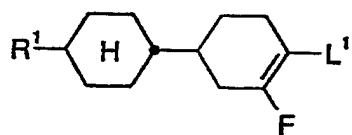
Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

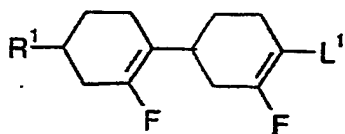
In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

Bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I17:



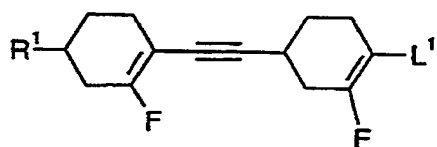
I1

5



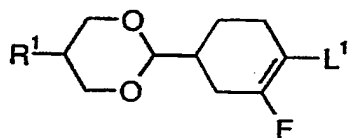
I2

10



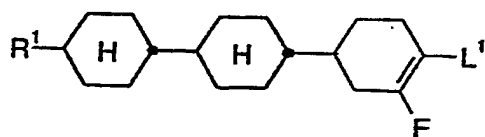
I3

15



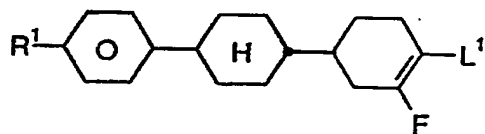
I4

25



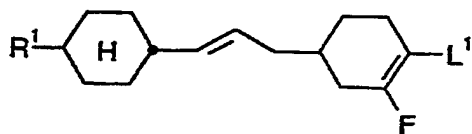
I5

30



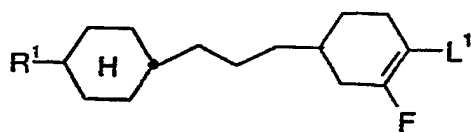
I6

40



I7

45

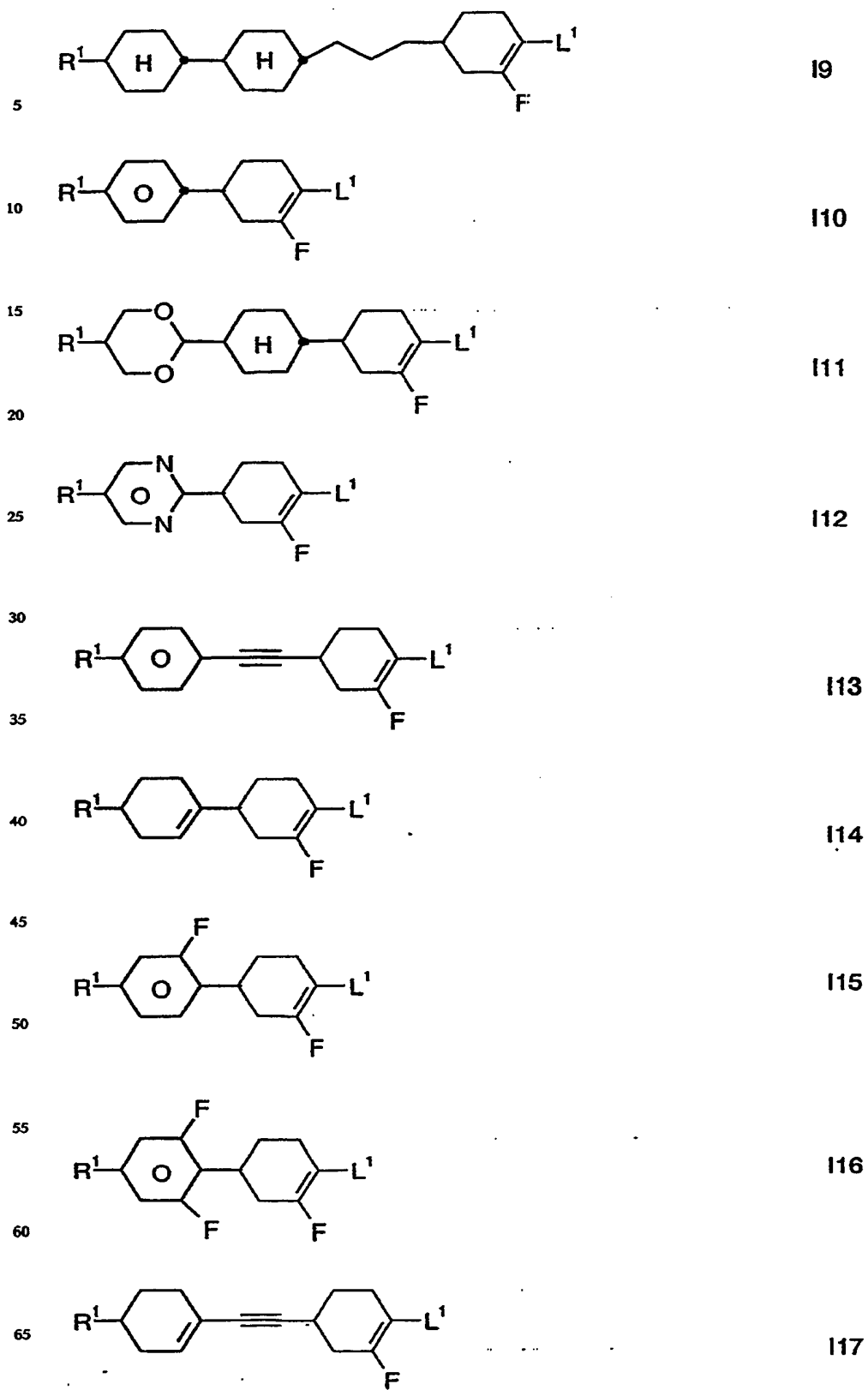


I8

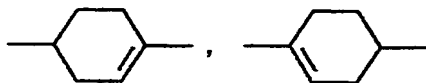
55

60

65



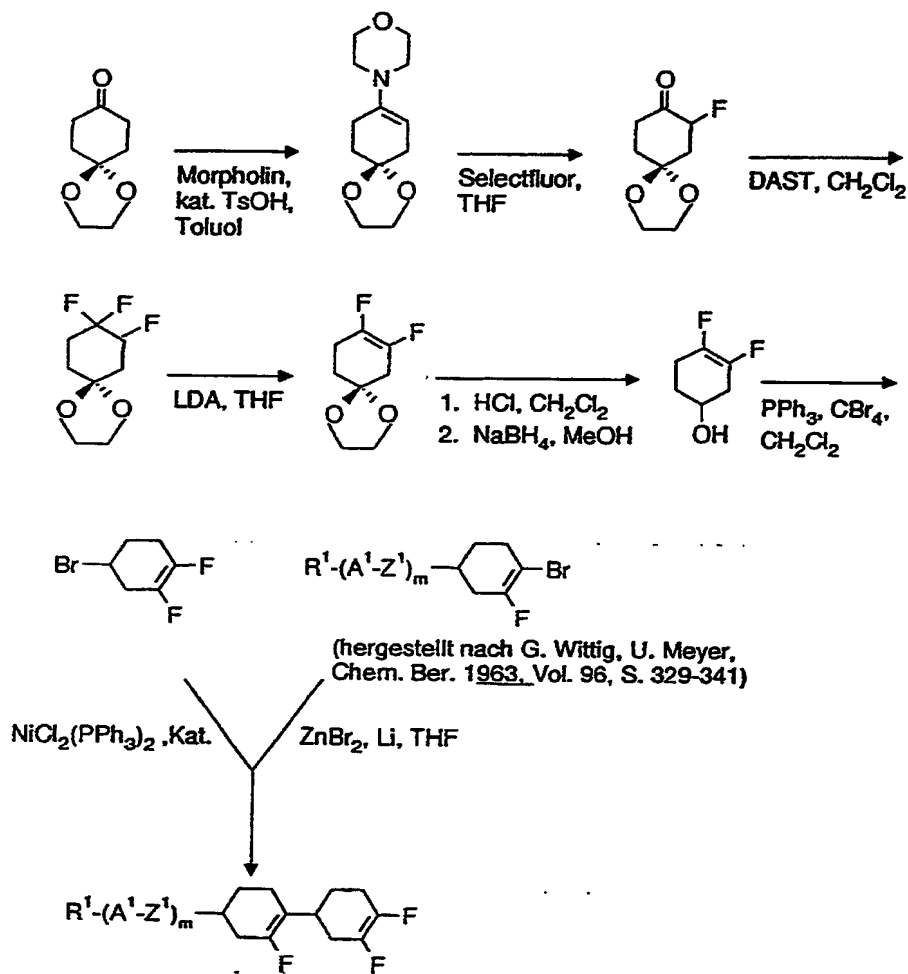
Die 1,4-Cyclohexenyl-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

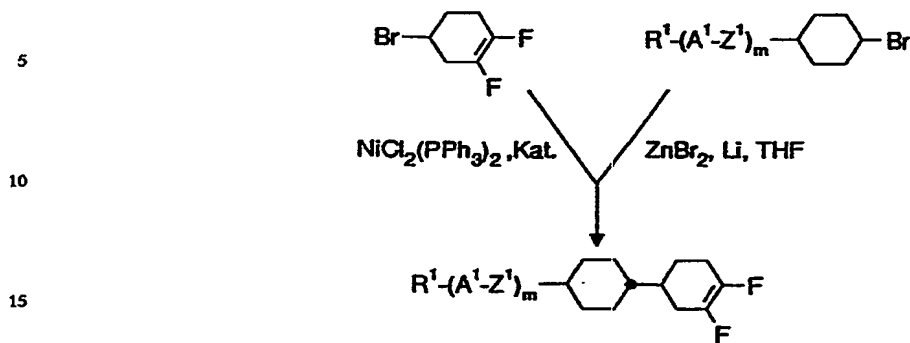
Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Schema 1

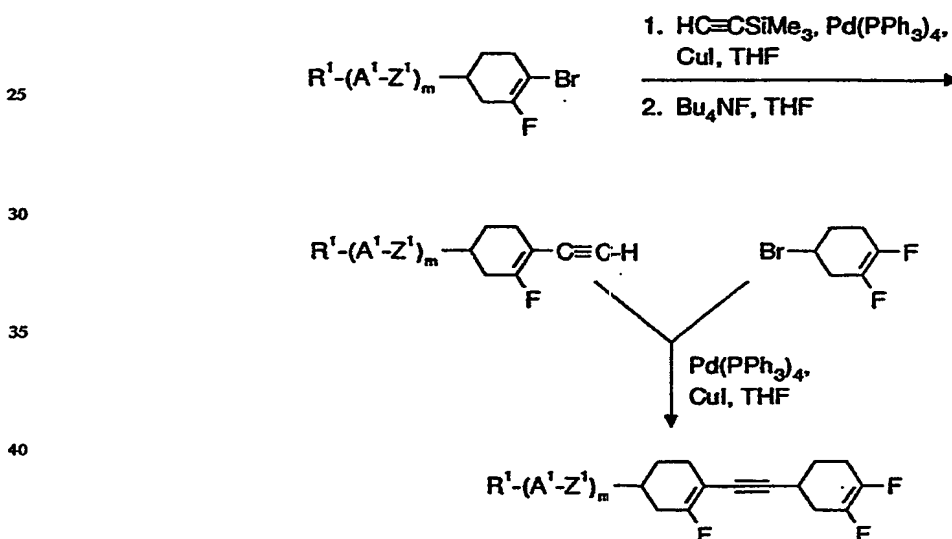




Schema 2

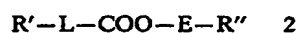


Schema 3



Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder Cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:





In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus —Phe—, —Cyc—, —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —Pyr—, —Dio—, —G—Phe— und —G—Cyc— sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Bio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten. 10

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe—Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —CycCyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe —Phe—Cyc—, —CycCyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—. 15 20

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist. 25

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R' —F, —Cl, —NCS oder —(O)<sub>i</sub>CH<sub>3</sub>—(k+1)F<sub>k</sub>Cl<sub>1</sub> wobei i 0 oder 1 und k+1 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung —F, —Cl, —NCS, —CF<sub>3</sub>, —OCHF<sub>2</sub> oder —OCF<sub>3</sub> hat. 30

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' —CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl. 35

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich. 40

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90% 45

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90% und insbesondere 10 bis 90% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen. 50

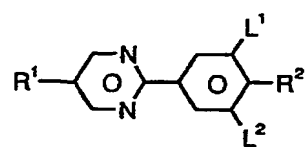
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. 55 60

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> und C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. in C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup>. 65

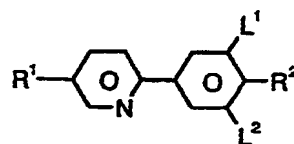
|    | Code für R <sup>1</sup> ,<br>R <sup>2</sup> , L <sup>1</sup> , L <sup>2</sup> | R <sup>1</sup>                 | R <sup>2</sup>    | L <sup>1</sup> | L <sup>2</sup> |
|----|---|--------------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| 5  | nm  | $C_nH_{2n+1}$                  | $C_mH_{2m+1}$     | H              | H              |
|    | nOm   | $C_nH_{2n+1}$                  | $OC_mH_{2m+1}$    | H              | H              |
|    | nO.m  | $OC_nH_{2n+1}$                 | $C_mH_{2m+1}$     | H              | H              |
| 10 | n   | $C_nH_{2n+1}$                  | CN                | H              | H              |
|    | nN.F  | $C_nH_{2n+1}$                  | CN                | H              | F              |
|    | nF  | $C_nH_{2n+1}$                  | F                 | H              | H              |
| 15 | nOF   | $OC_nH_{2n+1}$                 | F                 | H              | H              |
|    | nCl   | $C_nH_{2n+1}$                  | Cl                | H              | H              |
|    | nF.F  | $C_nH_{2n+1}$                  | F                 | H              | F              |
| 20 | nF.F.F  | $C_nH_{2n+1}$                  | F                 | F              | F              |
|    | nCF <sub>3</sub>  | $C_nH_{2n+1}$                  | CF <sub>3</sub>   | H              | H              |
|    | nOCF <sub>3</sub>   | $C_nH_{2n+1}$                  | OCF <sub>3</sub>  | H              | H              |
| 25 | nOCF <sub>2</sub>   | $C_nH_{2n+1}$                  | OCHF <sub>2</sub> | H              | H              |
|    | nS  | $C_nH_{2n+1}$                  | NCS               | H              | H              |
|    | rVsN  | $C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$ | CN                | H              | H              |
| 30 | rEsN  | $C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$     | CN                | H              | H              |
|    | nAm   | $C_nH_{2n+1}$                  | $COOC_mH_{2m+1}$  | H              | H              |

Erfindungsgemäße flüssigkristalline Mischungen enthalten neben ein oder mehreren Verbindungen der Formel I, insbesondere Komponenten ausgewählt aus den Tabellen A und B.

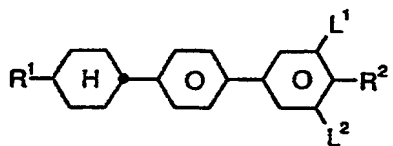
Tabelle A



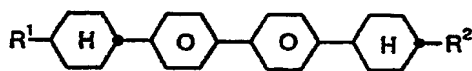
PYP



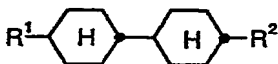
PYRP



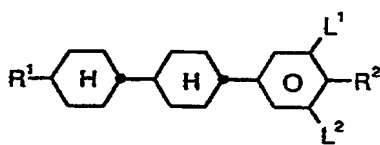
BCH



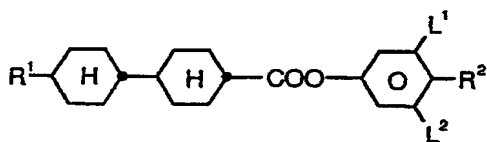
CBC



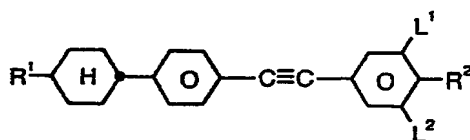
CCH



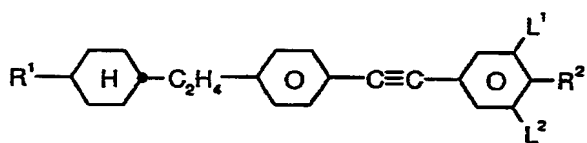
CCP



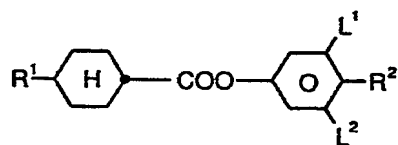
CP



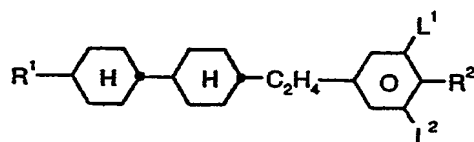
CPTP



CEPTP

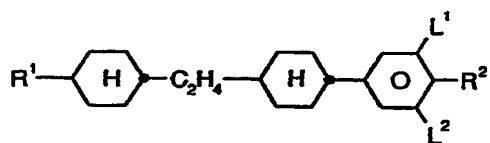


D

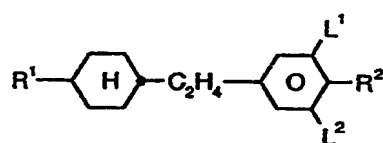


ECCP

5

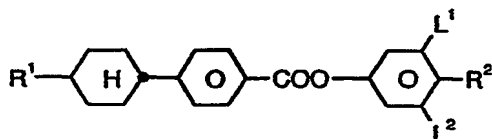


**CECP**

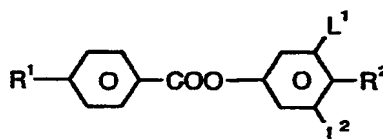


**EPCH**

10



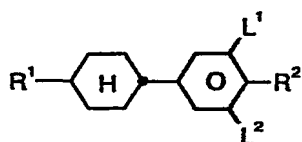
**HP**



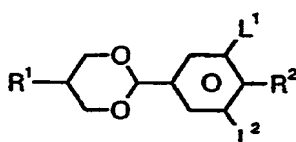
**ME**

15

20



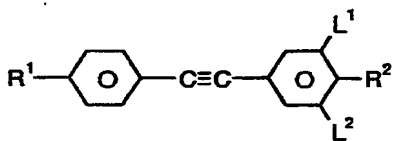
**PCH**



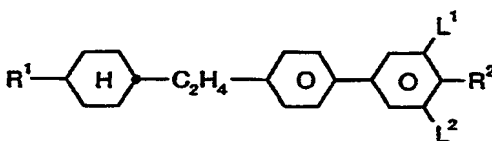
**PDX**

25

30



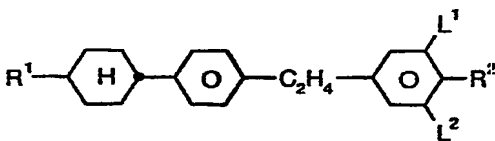
**PTP**



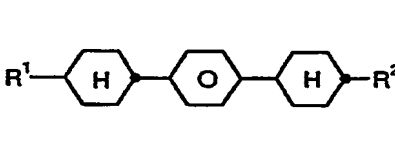
**BECH**

35

40



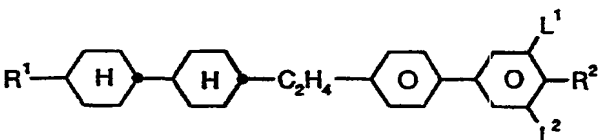
**EBCH**



**CPC**

45

50

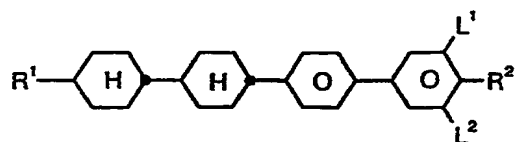


**CCEB**

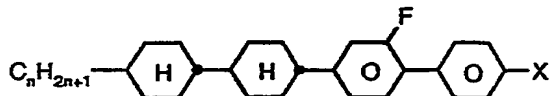
55

60

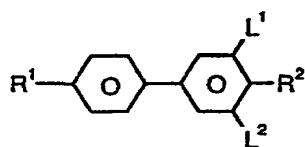
65



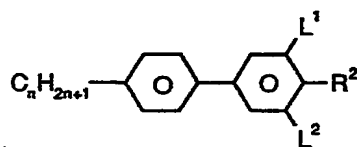
CCB



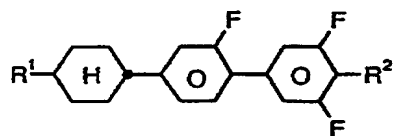
CCB-n.FX



B

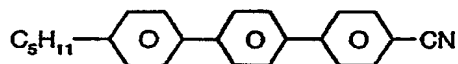


B-n.FX

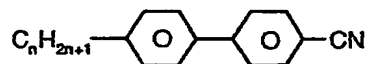


CGU

Tabelle B



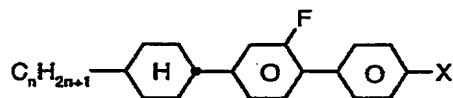
T15



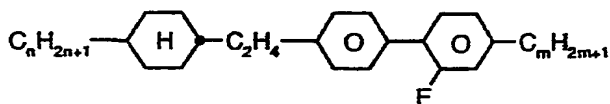
K3n



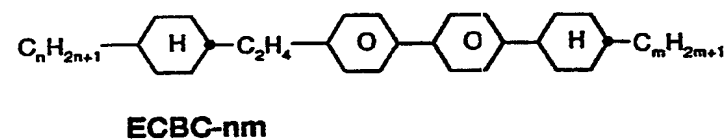
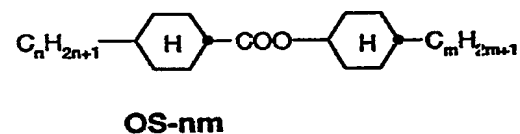
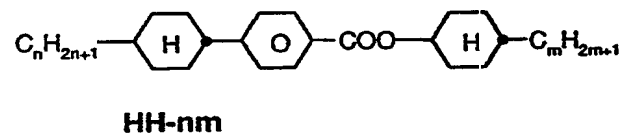
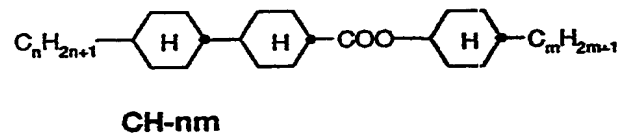
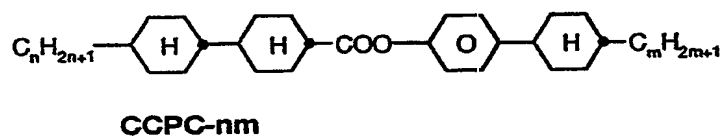
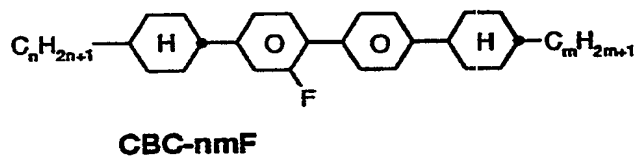
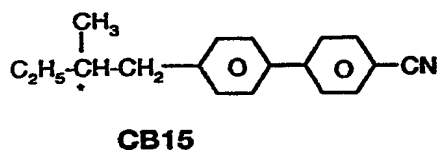
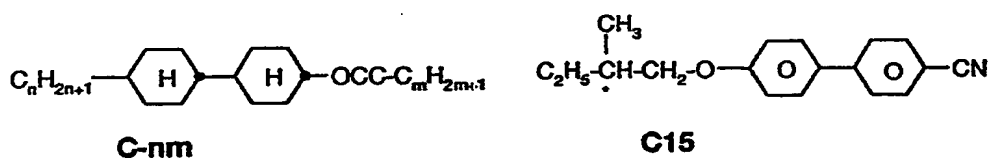
M3n

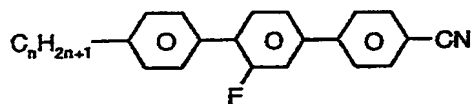


BCH-n.FX

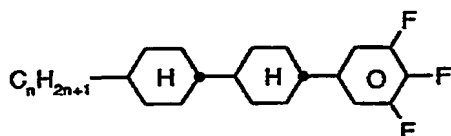


Inm

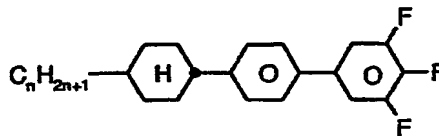




T-nFN



CCP-nF.F.F



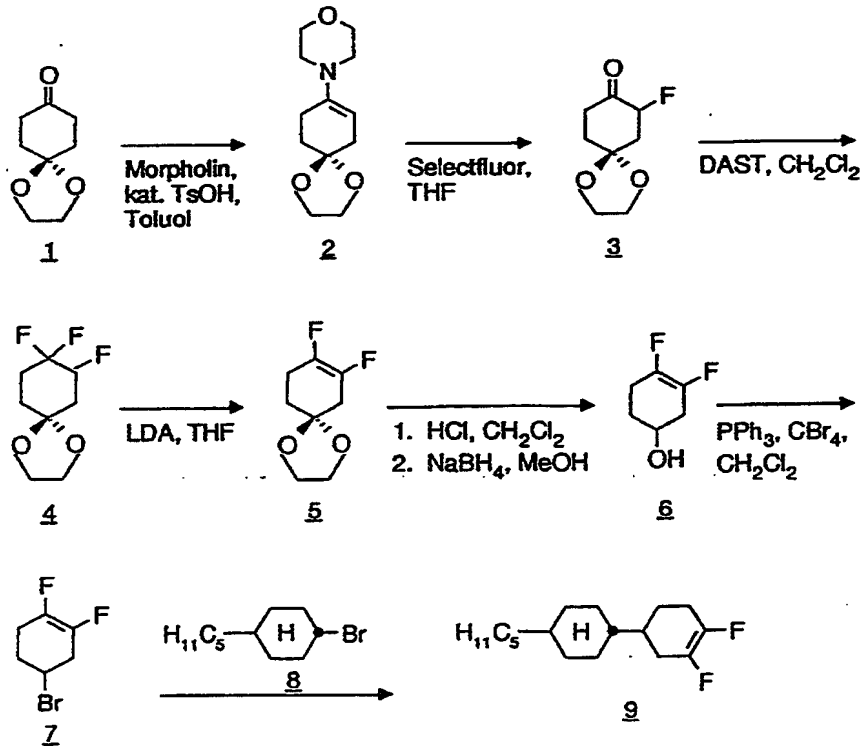
BCH-nF.F.F

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar.  $\Delta n$  bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm<sup>2</sup>/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

DAST Diethylaminoschwefeltrifluorid  
DMEU 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon  
KOT Kalium-tertiär-butanolat  
THF Tetrahydrofuran  
pTsOH p-Toluolsulfonsäure

## Beispiel 1





## Morpholinocyclohex-1-2n-4on-ethylenketal (2)

Eine Lösung von 100 mmol 1, 120 mmol Morpholin und 20 mg p-Toluolsulfonsäure in 100 ml Toluol wird am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet.

## 2-Fluorcyclohexan-1,4-dion-4-ethylenketal (3)

Eine Lösung von 80 mmol 2 in 100 ml THF wird tropfenweise innerhalb von 0,5 h mit 82 mmol Selectfluor in 100 ml THF versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wird wie üblich aufgearbeitet.

## 3,4,4-Trifluorcyclohexanon-ethylenketal (4)

Eine Lösung von 40 mmol 3 in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei 5–10°C tropfenweise mit DAST versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich.

## 3,4-Difluorcyclohex-3-en-1-ethylenketal (5)

Eine Lösung des Rohprodukts 4 in 50 ml THF wird bei –78°C tropfenweise mit 44 ml einer 1 M KotBu-Lösung in THF versetzt. Man rührt 18 h bei –78°C, läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Zuletzt wird wie üblich aufgearbeitet.

## 3,4-Difluorcyclohex-3-en-1-ol (6)

20 mmol 5 werden 18 h in einer Mischung aus 100 ml Dichlormethan und 200 ml 1 N Salzsäure kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und zur Trockene eingedampft. Man löst den Rückstand in 50 ml Ethanol und tropft bei 0°C eine Lösung von 25 mmol  $\text{NaBH}_4$  in 50 ml Ethanol zu. Nach einer Reaktionszeit von 3 h gibt man 300 ml Wasser hinzu und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt 6 wird chromatographisch gereinigt.

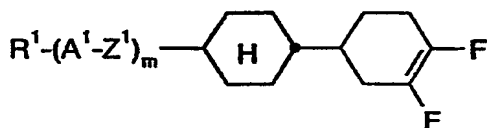
## 1-Brom-3,4-difluorcyclohex-3-en (7)

Eine Lösung von 15 mmol 6 und 17 mmol Triphenylphosphin in 50 ml Dichlormethan wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 20 mmol Tetrabrommethan in 20 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt 2 h bei 0°C, dann 18 h bei Raumtemperatur nach und arbeitet wie üblich auf. Das Bromid 7 wird chromatographisch gereinigt.


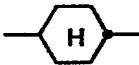
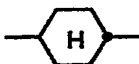
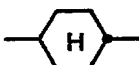
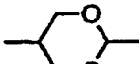
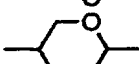
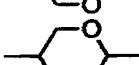
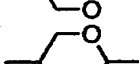
## 1-(4-Pentylcyclohexyl)-3,4-difluorcyclohex-3-en (9)

Eine Suspension von 10 mmol 8, 5 mmol  $\text{ZnBr}_2$  und 20 mmol Lithium-Granulat in 50 ml THF wird 10 h unter kräftigem Rühren bei 0–10°C mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 5 mmol Z, 150 mg  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und 10 mg  $\text{CuBr}$  wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 100 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und 15 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert, mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das nach dem Eindampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Produkt a wird über HPLC gereinigt.

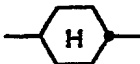
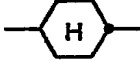
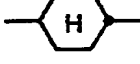
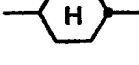
Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

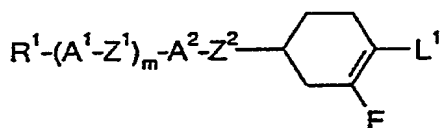
| $R^1$         | $-(A^1-Z^1)_m-$  |    |
|---------------|--|----|
| $CH_3$        | -  |    |
| $C_2H_5$      | -  | 5  |
| $N-C_4H_9$    | -  |    |
| $n-C_5H_{11}$ | -  |    |
| $n-C_6H_{13}$ | -  | 10 |
| $C_2H_5$      |   |    |
| $n-C_3H_7$    |   | 15 |
| $n-C_5H_{11}$ |   |    |
| $n-C_6H_{13}$ |   | 20 |
| $C_2H_5$      |   | 25 |
| $n-C_3H_7$    |   |    |
| $n-C_5H_{11}$ |   | 30 |
| $n-C_6H_{13}$ |  | 35 |
|               |  | 40 |
|               |  | 45 |
|               |  | 50 |
|               |  | 55 |
|               |  | 60 |
|               |  | 65 |

|    | R <sup>1</sup>                   | -(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>m</sub> - |
|----|----------------------------------|---|
| 5  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |   |
|    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |   |
| 10 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |   |
|    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |   |
| 15 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |   |
| 20 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |   |
| 25 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |   |
| 30 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |   |
| 35 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |   |
|    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |   |
| 40 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |   |
| 45 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |   |
|    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |   |
| 50 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |   |
|    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |   |
| 55 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |   |
| 60 |                                  |   |
| 65 |                                  |   |

| R <sup>1</sup>                        | -(A <sup>1</sup> -Z <sup>1</sup> ) <sub>m</sub> -                                 |    |
|---------------------------------------|---|----|
| CH <sub>2</sub> =CH-                  | -   |    |
| CH <sub>3</sub> -CH=CH                | -   | 5  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH- | -   |    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CH- | -   |    |
| CH <sub>2</sub> =CH-                  |  | 10 |
| CH <sub>3</sub> -CH=CH                |  | 15 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH- |  |    |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CH- |  | 20 |

## Patentansprüche

## 1. Substituierte Cyclohex-3-en-1-yl-Derivate der Formel I,



worin

R<sup>1</sup> H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF<sub>3</sub> oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch



so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander(a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

(c) 1,4-Cyclohexenylene,

(d) Rest aus der Gruppe 1,4-Dicyclohexylen, 1,4-Bicyclo(2.2.2)-äthyl, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

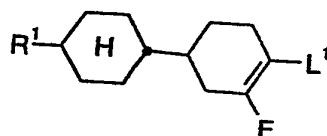
wobei die Reste (a) bis (c) durch ein oder zwei Fluor substituiert sein können,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, oder eine Einfachbindung,

m 0, 1 oder 2, und

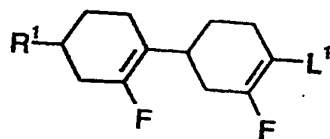
L<sup>1</sup> F, Cl, CN, OCN, NCS einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CO-, -CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind

## 2. Verbindungen der Formel II



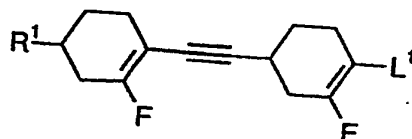
11

worin R¹ und L¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.  
3. Verbindungen der Formel I2,



12

worin R¹ und L¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.  
4. Verbindungen der Formel I3,



13

- worin R¹ und L¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß L¹ = F ist.
  6. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien.
  7. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
  8. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.
  9. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.